

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-227784

(43)Date of publication of application : 22.09.1988

(51)Int.Cl.

C23C 18/18

(21)Application number : 62-062275

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1987

(72)Inventor : YONEDA TATSU  
YOKOTA KENICHI  
MIYAKE HIDEO

## (54) METHOD FOR PROVIDING ELECTROLESS PLATING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalytic metal to the surface of an insulating base material with high adhesive strength by coating the surface of the base material with a soln. of a complex or chelate consisting of a transition metal ion and a silane coupling agent and by successively carrying out heat treatment and treatment with a reducing agent.

CONSTITUTION: The surface of an insulating base material is coated with a soln. contg. a complex and/or chelate consisting of a silane coupling agent and a transition metal ion, and heat treatment and reduction treatment are successively carried out to provide a catalyst to the surface of the base material. The base material is desirably glass or ceramics. One or more kinds of compds. represented by the formula [where X is halogen atom. or 1W6C alkoxy group, (n) is a number of  $\geq 1$  and Y is a functional group capable of forming a chelate with a transition metal or a group capable of performing coordinate bond to the metal] are preferably used as the silane coupling agent. The reduction treatment is desirably carried out with one or more kinds of compds. selected among hydridoboric acid, hydridoborates, hydridoboric acid derivs., alkylboric acids, alkylborates, alkylboric acid derivs., hypophosphorous acid, hypophosphites and hypophosphorous acid derivs.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑨ 公開特許公報(A) 昭63-227784

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 23 C 18/18

識別記号 庁内整理番号  
7128-4K

④ 公開 昭和63年(1988)9月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 無電解めっき触媒の付与方法

② 特 願 昭62-62275

② 出 願 昭62(1987)3月16日

⑦ 発 明 者 米 田 龍 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合  
研究所内  
⑦ 発 明 者 横 田 健 市 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合  
研究所内  
⑦ 発 明 者 三 宅 英 男 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合  
研究所内  
⑦ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

無電解めっき触媒の付与方法

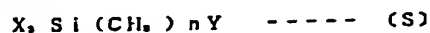
2. 特許請求の範囲

(1) シラン系カップリング剤と遷移金属イオンとの錯体および／またはキレートを含む溶液を、絶縁性の基材表面に付与し、熱処理を行い、さらに還元処理を施すことにより、絶縁性の基材表面に触媒を付与することを特徴とする、無電解めっき触媒の付与方法。

(2) 絶縁性基材がガラスまたはセラミックである特許請求の範囲第1項記載の無電解めっき触媒の付与方法。

(3) シラン系カップリング剤が下記一般式(S)で示される化合物の1種または2種以上である特許請求の範囲第1項記載の無電解めっき触媒の付与方法。

一般式



(ただし、X：ハロゲン元素またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルコキシ基。nはn≧1で示される数。Yは、遷移金属とキレートを形成しうる官能基、または遷移金属に配位結合をしうる機能を有する基。を表す。)

(4) 還元処理が下記化合物群(D)から選ばれた1種または2種以上によってなされる特許請求の範囲第1項記載の無電解めっき触媒の付与方法。

化合物群

ヒドリドホウ酸、ヒドリドホウ酸塩、  
ヒドリドホウ酸誘導体、アルキルホウ  
酸、アルキルホウ酸塩、アルキルホウ  
酸誘導体、次亜リン酸、次亜リン酸塩  
次亜リン酸誘導体。 --- (D)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、セラミック、ガラス等の電気的に絶縁性の基材表面に無電解めっきを施すときの、無電解めっき触媒の付与方法に関する。

## (従来技術)

現在用いられている無電解めっきのための触媒付与方法は、もともとプラスチック等の有機基材に対して開発されたものであり、その付与機構についてもこれら基材の表面性質に対応して考えられたものであった。すなわち、本来疎水性である基材表面を予め界面活性剤処理で親水性にし、さらに用いた界面活性剤の極性を利用して対極性をもつ触媒物質を静電的引力で基材表面に吸着させるというものである。界面活性剤として、末端アミン基を持つカチオン系界面活性剤で表面処理した後に負に帯電したパラジウム系コロイドを吸着させる方法は、今日最も一般的な方法として知られている(米国特許第4,187,198号公報、米国特許第3,961,109号公報など)。

シラン系カップリング剤は、無機物、特に酸化物表面を被覆し、その表面に末端官能基の性質を付与するために用いられてきた。

特公昭59-52701号公報では、予め末端にパラジウムに配位し易い官能基を有するシラン系

カップリング剤で表面処理した後にパラジウムを含有する市販コロイド系触媒液で処理することにより表面平滑なガラスにさえ容易に密着のよい無電解めっき皮膜を生成可能であることがのべられている。

特開昭60-38888号公報では、末端にアミノ基、イミノ基を有し、かつ、分子構造中に2価のパラジウム等を金属パラジウム等に還元する基を有するシランを用いる方法が示されている。

## (発明が解決しようとする問題点)

これらの方法をセラミックスやガラス基材に適用しようとするれば、米国特許第4,187,198号公報、米国特許第3,961,109号公報に記載の方法では、本来セラミックスやガラス基材表面は親水性であるため界面活性剤処理は意味を成さず、却って後工程に用いるコロイド触媒液の凝集や沈殿生成をひきおこす。また、これらの方法では、基材表面に触媒金属を固定化させている力は、単に静電的引力のみであり後処理液に含まれる対電荷イオンの種や濃度、pHの変化によ

り吸着力を失い、表面から脱離してしまい、悪い場合には無電解めっき浴中を漂い浴の安定性を低下させてしまう原因となる。

特公昭59-52701号公報に示された方法では基材をシラン系カップリング剤水溶液に浸漬後、直ちに水洗を行いコロイド触媒液に導入する方法がとられている。シラン系カップリング剤と酸化物表面の水酸基との反応は加熱処理なしでは進行せず、この場合水洗時にほとんどのシラン系カップリング剤は洗い流され、本質的には界面活性剤処理を行っていることと差異はない可能性がある。また、基材表面を被覆するシラン系カップリング剤とコロイド触媒液により生成する金属パラジウムとの間には、量的な関係はなく、むしろ過剰量の金属パラジウムの吸着をまねく可能性さえある。

## (問題点を解決するための手段)

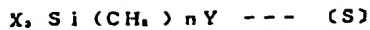
本発明者らは、このような従来技術の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、シラン系カップリング剤と遷移金属イオンとの錯体またはキ

レート溶液を用いてセラミックスおよびガラス表面に、遷移金属イオンのシラン系カップリング剤錯体またはキレートを導入した後、熱処理を行い、さらに還元剤処理を行うことにより解決されることを見出した。

すなわち本発明は、シラン系カップリング剤と遷移金属イオンとの錯体および/またはキレートを含む溶液を、絶縁性の基材表面に付与し、熱処理を行い、さらに還元処理を施すことにより、絶縁性の基材表面に触媒を付与することを特徴とする、無電解めっき触媒の付与方法である。

本発明における絶縁性基材は、ガラス、セラミックス、無機の電気絶縁体、有機の電気絶縁体等であるが、本発明の好ましい適用は、ガラス、またはセラミックスの基材に対してなされる。

本発明におけるシラン系カップリング剤は従来公知のシランカップリング剤のうち、遷移金属とキレートを形成しうる官能基、または遷移金属に対しての配位子を分子内に有するシラン系カップリング剤であればよいが、好ましくは、一般式



(ただし、X：ハロゲン元素またはC、～C、で表わされる炭素数が1から6個までのアルコキシ基。nは $n \geq 1$ で示される数。Yは、窒素原子を1個以上含む直鎖または環状の配位子またはキレートを形成し得る官能基、硫黄原子を1個以上含む直鎖または環状の配位子またはキレートを形成し得る官能基、酸素原子を1個以上含む直鎖または環状の配位子並びにキレートを形成し得る官能基、燐原子を1個以上含む直鎖または環状の配位子並びにキレートを形成し得る官能基、およびこれらの特徴を併せ持つ直鎖または環状の配位子またはキレートを形成し得る官能基。を表わす)で表されるシラン系カップリング剤である。

本発明に用いる選位金属とは、1B族元素、第5周期と第6周期の8族元素およびコバルト、ニッケルをいう。塩としては、その塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩などやさらに結化合物などがある。

本発明の還元処理とは、液相、気相、固相ある

いはこれらより成る多相系において本発明のシラン系カップリング剤を配位子とする遷移金属錯体またはキレートの還元可能な処理をいい、具体的には液相系における還元剤処理、光還元反応あるいは、気体による還元などをいう。

本発明の還元処理において、ヒドリドホウ酸、ヒドリドホウ酸塩、ヒドリドホウ酸誘導体、アルキルホウ酸、アルキルホウ酸塩、アルキルホウ酸誘導体、次亜リン酸、次亜リン酸塩、次亜リン酸誘導体の化合物群から選ばれた1種または2種以上によって、なされる還元処理が好ましい。

本発明のセラミックスとしては、酸化物系、非酸化物系であるかを問わない。代表例を挙げれば、アルミナ、珪酸塩、ペリリア、チタン酸塩、ジルコニア、マグネシア、カルシア、炭化珪素、窒化アルミニウムあるいはこれらの混合物などである。シラン系カップリング剤の末端シラン基の建築との間にシリルエーテル結合を生成させるためには、表面酸化層が吸着酸系の単原子種ですら可能であり、本方法は鉄系、アルミニウム系など

の金属、さらには有機物を最外層にもつ基材にも適用可能である。

本発明のガラスとしては、珪素、燐、硼素、ゲルマニウム、砒素、アンチモン、ビスマス、バナジウムなどのイオンを網目主成分として、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、亜鉛、カドミウム、鉛、アルミニウムなどを修飾イオンとするものを挙げることができる。

本発明をさらに詳細に説明するために以下に実施例をあげるが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

#### (実施例1)

触媒化液(A)および還元処理液(B)として下記の組成のものを調整した。

触媒化液(A):  $1 \times 10^{-3}$  M  $Pd^{2+}$ 、 $2 \times 10^{-3}$  M  $N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン$  および  $0.1$  M  $HCl$ 。

還元処理液(B):  $1$  重量% テトラヒドリドホウ酸ナトリウム および  $0.5$  重量% 水酸化ナトリウム。

アルミナを98%含有する白色セラミック基板を10重量%水酸化ナトリウム水溶液中で5分間超音波洗浄し、水洗後さらに20重量%の硫酸中に5分間浸漬し、水洗後風乾した。この基板にドライ・フィルム法により、膜厚約500 $\mu$ mのストリップ・ラインのレジスト膜(ネガ・パターン)を形成した。このパターンニングを行った基板を0.1M塩酸水溶液に5分間浸漬した後、上記触媒化液(A)に1分間浸漬、風乾し、次いで120℃で10分間の熱処理を行った。さらに上記還元処理液(B)に2分間浸漬した。次にレジスト膜を5重量%の水酸化ナトリウム水溶液で剥離後水洗いし無電解銅めっき浴に浸漬した。無電解銅めっき浴は、 $0.04$  M- $CuSO_4$ 、 $0.08$  M- $EDTA \cdot 2Na$ 、 $0.06$  M- $HClHO$  および  $0.01$  M- $K_4(Fe(CN)_6)$  から成るもので、pH12.5、液温28℃にて約0.6 $\mu$ mの皮膜を得た。形成された銅皮膜のパターンについて目視観察をおこなった。結果を表1に示す。

#### (実施例2)

触媒化液(C)として下記の組成のものを調製した。

触媒化液(C):  $1 \times 10^{-3}$  M Pd<sup>2+</sup> および  $4 \times 10^{-3}$  M 3-アミノプロピルトリエトキシシランおよび 0.1 M HCl。

実施例1と同じ手順に従って洗浄、パターンニング、酸処理を行った基板を触媒化液(C)と還元処理液(B)(前出)を用いて実施例1と同じ手順に従って触媒付与を行い、レジスト剥離後、実施例1に記載の無電解銅めっき浴に浸漬した。無電解銅めっきは、実施例1記載の条件で行い、形成された銅皮膜のパターンについて目視観察をおこなった。結果を表1に示す。

#### (実施例3)

還元処理液(D)として下記の組成のものを調製した。

還元処理液(D): 0.1 M NaPH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, および 0.1 M CH<sub>3</sub>COONa。

実施例1と同手順に従って洗浄、パターンニング、酸処理を行った基板を触媒化液(A)と還元処

理液(D)を用いて実施例1と同じ手順に従って触媒付与を行い、レジスト剥離後、実施例1に記載の無電解銅めっき浴に浸漬した。無電解銅めっきは、実施例1記載の条件で行い、形成された銅皮膜のパターンについて目視観察をおこなった。結果を表1に示す。

#### (実施例4)

表面粗度の非常に小さいガラス製プレバート(Ra=0.005、Matsunami glass Corp.製、S1111)を水洗後、実施例1と同じ手順に従ってパターンニング、酸処理を行ない、触媒化液(A)と還元処理液(B)を用いて実施例1と同じ手順に従って触媒付与を行い、レジスト剥離後、実施例1に記載の無電解銅めっき浴に浸漬した。無電解銅めっきは、実施例1記載の条件で行い、形成された銅皮膜のパターンについて目視観察をおこなった。結果を表1に示す。

#### (比較例1)

実施例1と同じセラミック基板を用いて、実施例1と同一の手順に従って洗浄、パターンニングを

行った。この基板を市販の無電解めっき用の触媒化薬品を用いて増感処理し、レジスト剥離後、ホウ弗化水系酸系の活性化処理を行い実施例1に記載の無電解銅めっき浴に浸漬した。市販の無電解鍍金用の触媒化薬品として、(日立化成工業㈱)製のコンディショナー: COND-201、増感剤: HS-101B および密着促進剤: ADP-201を用い、カタログ記載の条件で前処理を行った。無電解銅めっきは、実施例1に記載の条件で行い、形成された銅皮膜のパターンについて目視観察をおこなった。結果を表1に示す。

#### (比較例2)

実施例4と同じガラス製プレバートを水洗後パターンニングを行った。比較例1に記載したと同じ手順で触媒化を行い、実施例1記載の無電解銅めっき浴に浸漬した。無電解銅めっきは、実施例1に記載の条件で行い、形成された銅皮膜のパターンについて目視観察をおこなった。結果を表1に示す。

#### (比較例3)

実施例1と同じセラミック基板を用いて、実施例1と同一の手順に従って洗浄、パターンニングを行なった。このパターンニングを行った基板を、実施例1と同一の手順に従って0.1 M 塩酸水溶液に5分間浸漬した後、上記触媒化液(A)に1分間浸漬、風乾し、次いで150℃で10分間の熱処理を行った。水洗後、実施例1に記載の無電解銅めっき浴に浸漬した。無電解銅めっきは、実施例1に記載の条件で行い、形成された銅皮膜のパターンについて目視観察をおこなった。結果を表1に示す。

以下 余 白

表 1

実施例 比較例	ま)
	パターン観察結果
実施例 1	線太りなし、網よりなし
実施例 2	線太りなし、網よりなし
実施例 3	線太りなし、網よりなし
実施例 4	線太りなし、網よりなし
比較例 1	線太りあり、著しい網より
比較例 2	無電解めっき析出せず
比較例 3	無電解めっき析出せず

ま) 線太り

基板にドライフィルム法により形成したレジスト・パターンの線幅に対して、最終的に無電解銅皮膜より成るパターンの線幅を比較した。

網より

パターン部に付与された触媒が、後処理や無電解めっき初期に周辺部へ移行した結果として不規則な形状で粗く薄い銅皮膜がパターン周辺部に拡

がる現象を観察した。

## (発明の効果)

本発明の方法によりセラミックスおよびガラス等の基材表面に高接着力で触媒金属を付与することが可能となった。本発明の方法は、例えば、セラミック・プリント配線板、湿式めっき法による磁気ディスク、磁気ヘッド、半導体デバイスや表示デバイスへの電極形成など多様な用途に応用することができる。

特許出願人 東洋紡績株式会社

**This Page Blank (uspto)**